てからでなくては、本方法は適用出来ない。

終に臨み、終始御指導御鞭撻下さった東大理学部、木村健二郎教授、同村上悠紀雄博士、並びに、研究及び発表の機会を与えて下さった、当社研究部長窪田豊胤氏、同次長福永徳治氏に紙上感謝の意を表する。

文 献

- 1) K. Fischer : *Angew. Chem.*, **48**, 394 (1935).
- 2) J. Mitchell, Jr. & D. M. Smith : "*Aquametry*" p. 174~175.
- 3) O. T. Apeli & W. S. W. McCarter : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 316 (1945).
- 4) G. R. Cornish : *Plastics (London)* p. 99 (1946).

- 5) M. H. Swan : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 799 (1946).
- 6) C. W. Schroeder & J. H. Nair : *Anal. Chem.*, **20**, 452 (1948).
- 7) J. Hardy. W. D. Bonner, Jr. & R. M. Noyes : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **18**, 751 (1946).
- 8) J. Mitchell, Jr. : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 390 (1940). 舟阪, 河根, 小島 : 分析化学, **2**, 196 (1953).
- 9) L. Poggi : *Modern Plastics* **29**, 101 (May, 1952).
- 10) 原田 : 日本化学会東海支部大会講演 (昭和 28 年 11 月)

(東北大学工学部応用化学科*)

(昭和 29 年 2 月 11 日受理)

シアン系化合物の分析化学的研究(第2報)

石灰窒素中のシアナミドの抽出に就て

武 井 信 典

Studies on the Analytical Chemistry of Cyanogen Compounds. II.

Extraction of Cyanamide in Calcium Cyanamide.

SHINSUKE TAKEI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University)

The stability of cyanamide in acetic acid was investigated; no change was observed by immersing it for 5 hours in 1 *N* acetic acid at below 15°C and pH. 2.43. Based on this fact, the cyanamide in calcium cyanamide was extracted with acetic acid and a satisfactory result was obtained by stirring 2 g sample for 30 minutes in 450 cc 0.1 *N* acetic acid or for 15 minutes in 450 cc 0.5 *N* acetic acid, then the extract was proceeded for analysis.

(Received February 11, 1954)

緒 言

石灰窒素中のシアナミドの定量に関する研究は古くより多く行われているが、その石灰窒素よりの抽出についての報告は余り多くはないようである。しかし、現行石灰窒素中のシアナミド態窒素定量法における抽出法は完全なものではないと考えられる¹⁾。最近、稲葉氏等は NaOH 又は NH₄OH アルカリ性 AgNO₃ を含む水により抽出を行い、抽出の完全なことを、及び、抽出時間の短縮し得ることを報告している²⁾。著者は Werner³⁾ 杉野氏⁴⁾ 等が石灰窒素より結晶シアナミド単離に醋酸を用い、しかもシアナミドが醋酸中で安定なること、詳細は不明であるが、J. Haas⁵⁾ が 2% 醋酸により抽出を行い、抽出率を上げ得ることを示している点、及び、現行醋酸可溶性窒素分析法よりシアナミドの醋酸による抽出を再検討し、著しく抽出時間を短縮し得ること、爾後の操作の簡単なことを認めたので報告する。

実 験 結 果

1. シアナミド定量時に於ける NH₄ACO 及び NaACO の影響

石灰窒素を醋酸で抽出し、その抽出液について、一般に行われるシアナミド分析法、即ち NH₄OH 性 AgNO₃ を加え Ag₂CN₂ を沈澱させしめ、沈澱中の Ag を

SCN⁻ で定量する方法を適用する時は、NH₄ACO を副成するため、NH₄ 塩存在下に於ける Ag₂CN₂ の沈澱を行わせることになり、その溶解度を増すため、定量値に若干の誤差の入ることが考えられる。そこで、Werner³⁾ 杉野氏⁴⁾ 等の方法により単離した結晶シアナミドの 0.05 *N* 溶液 50 cc を用い、NH₄OH 共存の影響を検討した。その結果を第1図に示す。

第1図 NH₄ACO 共存の影響

明らかに無視し得ぬ誤差を生ずることが認められる。この誤差を防ぐため、醋酸を NH₄OH の代りに NaOH で中和することとした。即ち、フェノールフタレインを指示薬として 20% NaOH 水溶液を滴下し、NaOH 微アルカリ性となした後稀硝酸少量を加え、再び微酸性となし、NH₄OH 性 AgNO₃ 溶液を加え、生ずる Ag₂CN₂ の沈澱を濾過洗滌後、1 *N* 硝酸に溶解し、Fe³⁺ を指示薬として 0.1 *N* SCN⁻ で滴定する。この際生ずる NaACO は第一表に示す如く、影響は認められぬ。

* 仙台市桜小路

第1表 NaAcO 共存の影響
0.05 N H₂CN₂ 水溶液使用

Na ₂ AcO 添加量 (g)	シアナマイド N 測定値 (g)	誤差 (%)
0	0.03315	
1.0	0.03318	+ 0.09
3.0	0.03317	+ 0.06
5.0	0.03318	+ 0.09

かと考えられる。

2. シアナマイドの醋酸中における安定性

以上の結果より、醋酸酸性シアナマイド水溶液中のシアナマイドの定量法を得たので、次で、シアナマイドの醋酸中に於ける安定性に就き、検討した。即ち、シアナマイドに就き 0.05 N 醋酸に就き、0.1, 0.5, 1 N なる如く調製せる水溶液を摺り合せガラス栓つき三角フラスコに採り、15°±0.5°C. 又は 20°±0.5°C に保てる恒温に浸ける一定時間毎にその 50 cc を採り、シアナマイド濃度を求めた。その結果を第2表に示す。

第2表 シアナマイドの醋酸中における安定性

醋酸濃度 (N)	温度 (°C)	時間 (分)	シアナマイド 測定値 (g)	N変化率 (%)
0.1016	15	0	0.03001	
		90	0.02996	- 0.17
		180	0.02997	- 0.13
		270	0.02997	- 0.13
0.5047	15	0	0.03024	
		90	0.03025	+ 0.03
		180	0.03025	+ 0.03
		270	0.03026	+ 0.07
1.002	15	0	0.03320	
		90	0.03320	0
		180	0.03318	- 0.06
		270	0.03320	0
約 0.1		0	0.03198	
		90	0.03200	+ 0.06
		180	0.03198	0
		290	0.03198	0
約 1		0	0.03200	
		90	0.03198	- 0.06
		180	0.03195	- 0.16
		270	0.03192	- 0.25

表に見られる如く、15°C に於いては 1 N 醋酸酸性水溶液中 (20°C における pH 2.43 ガラス電極 pH メーターによる) に於てもシアナマイド濃度の変化は認められず、20°C に於て、極少の変化が認められるだけである。従って、抽出を 15°C 以下に於て行う時は、醋酸濃度を 1 N 程度としても差支えないことを認めた。

3. 醋酸による石灰窒素中のシアナマイドの抽出

以上の結果により、石灰窒素中のシアナマイドの醋酸による抽出の可能なことを認めたので、試料として 200 メッシュ以下に粉砕せる石灰窒素を採り、磁気攪拌器を用い、シアナマイドの抽出を行った。即ち、石灰窒素約 2 g を精秤し、500 cc のメスフラスコに採り、蒸溜水及び氷醋酸を総液量 500 cc に於て醋酸の濃度が 0.1, 0.3, 0.5 及び 1 N になる如く加え、45 cc 位の液量で 15°C 以下の温度を保ち一定条件に保てる磁気攪拌器により、15分、30分、1時間、及び2時間の抽出を行った。抽出終了後、蒸溜水を標線まで加えその濾液 50 cc につきシ

アナマイドの濃度を求めた。その結果を第3表に示す。

第3表 醋酸による石灰窒素中のシアナマイドの抽出

醋酸濃度 (N)	試料 (g)	抽出 時間 (分)	シアナマイド N測定値 (g)	シアナマイド N (%)
0.1	2.0224	15	0.3756	18.58
	1.9123	30	0.3560	18.61
	1.9056	60	0.3547	18.61
	1.8763	120	0.3491	18.61
0.3	1.9724	15	0.3664	18.58
	1.9246	15	0.3583	18.62
	1.9717	30	0.3673	18.63
	1.9687	60	0.3662	18.60
1.0	2.0398	30	0.3798	18.62
	1.9719	60	0.3664	18.58
	1.9990	90	0.3713	18.58

この結果より、抽出は醋酸濃度 0.1 N で 30 分、0.5 N 以上では 15 分で完了しているものと考えられる。尚醋酸濃度 0.5 N、1 N に於て、抽出時間が、1 時間及び 30 分以上となると、シアナマイド測定値が若干減少している。これは純シアナマイド水溶液に於ては認められなかった所で、試料抽出液中に含まれる他成分により、尿素への変化が促進されたかと考えられるが、それについては確かめなかった。同時に、水のみによる抽出を他は同一条件で行った。その結果を第4表に示す。

第4表 水のみによる石灰窒素中のシアナマイドの抽出

試料 (g)	抽出 時間 (時)	シアナマイド N測定値 (g)	シアナマイド N (%)	本実験における条件に於ては、単に水のみによる抽出では、4時間行っても、尚、醋酸による抽出に比し、0.1 程度低い値を示す。
2.0761	1	0.37243	17.94	
2.0831	2	0.38153	18.32	
1.9042	3	0.35127	18.45	
1.9531	4	0.36129	18.50	

す。よって、石灰窒素中のシアナマイド態窒素定量に当っては、0.1 N 醋酸により 30 分、又は 0.5 N 醋酸により 15 分の攪拌抽出を行うことが、単に水のみによる抽出を行うのに比して、完全に且つ、極めて短時間内に行い得ることは確めた。爾後の操作は、一旦遊離醋酸を NaOH で中和後、従来通りの分析法を適用して差支えない。

結 論

1. 醋酸中におけるシアナマイドの安定性を検討し、15°C 以下に於ては、1 N 醋酸中に於てもその濃度変化は認められぬことを認めた。

2. 石灰窒素中のシアナマイド態窒素定量に当っては、200 メッシュ以下の試料 2 g に対し、0.1 N 醋酸 450 cc による時は 30 分、0.5 N 醋酸 450 cc による時は 15 分の攪拌抽出により完全にシアナマイドを抽出し得ることを認めた。

本実験を行うに当たり、御指導を戴いた加藤多喜雄教授に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 青野：化学工業 1, 738 (1950).
- 2) 稲葉：日本化学会第 6 年会 1953 年 4 月.
- 3) E. A. Werner : J. Chem. Soc., 109, 1325 (1916).
- 4) 杉野金山：電化. 8, 250 (1940).
- 5) I. Hass. Chem. Obzor, 8, 170. 196. 215. (1933). C. A., 28, 4335 (1934).